

鉄合金の溶融Al浴中への溶解現象

著者	上田 俣完, 新家 光雄, 佐野 正道
雑誌名	日本金属学会誌
巻	42
号	6
ページ	549-555
発行年	1978
URL	http://hdl.handle.net/10097/53393

鉄合金の溶融Al浴中への溶解現象

上田 叔完* 新家 光雄** 佐野 正道*

Yoshisada Ueda, Mitsuo Niinomi and Masamichi Sano: Dissolution of Ferrous Alloys into Molten Aluminium. The controlling step of dissolution of ferrous alloys into molten aluminium was studied. Commercial pure iron, Fe-Si, Fe-Ni, Fe-Cu, Fe-Mn and Fe-C alloys were dipped into molten aluminium (99.8%) at 700, 750 and 800°C for various times. The rate of dissolution of each alloy into molten aluminium was examined theoretically from the viewpoint of natural convection mass transfer. For the dissolution of Fe-Cr, Fe-Cu and Fe-Ni alloys at 700°C, the experimental value of mass transfer coefficient k_{ob} is nearly equal to the theoretical value k_c . Therefore, the dissolution of these alloys is controlled by the diffusion of Fe in molten aluminium. At 750 and 800°C, k_{ob} decreases with dipping time. This is due to the increase of the resistance of the chemical reaction or mass transfer in the compound layer. For Fe-Si alloy, k_{ob} is a little larger than k_c . The resistance of chemical reaction or mass transfer in the compound layer is negligible. For commercial pure iron, k_{ob} is smaller than k_c by about 30~50%. The resistance of the chemical reaction or mass transfer in the compound layer is not negligible. For Fe-Mn alloys, k_{ob} is smaller than k_c by about 40~70%. In addition to the mass transfer in aluminium, the chemical reaction or mass transfer in the compound layer controls the dissolution of the alloy. For Fe-C alloys, k_{ob} is much smaller than k_c . The dissolution of these alloys is controlled by the chemical reaction or mass transfer in the compound layer.

(Received January 6, 1977)

* 名古屋大学工学部鉄鋼工学科 (Department of Iron and Steel Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

** 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University, Nagoya)

I. 緒 言

著者らは、前報⁽¹⁾において、溶融 Al との接触部分に用いられる鉄合金の耐溶融 Al 性改善の基礎的研究として、工業用純鉄ならびに電解鉄に C, Si, Mn, Cr, Ni あるいは Cu を添加した鉄合金を用い、これらの鉄合金と溶融 Al との反応によって生成する Fe-Al 合金層について詳細な検討を加え、鉄合金の耐溶融 Al 性の改善を考える上では、さらに、鉄合金の溶融 Al 中への溶解過程についての詳しい検討が必要となってくる。固体金属の溶融金属への溶解現象についての研究は、Fe の液体 Cu への溶解⁽²⁾⁽³⁾、Fe の液体 Sn 中への溶解⁽⁴⁾、Cu の液体 Sn への溶解⁽⁵⁾、Ni, Cu, Ag の液体 Bi 中への溶解⁽⁶⁾⁽⁷⁾、Ni, Cu の Cu-Bi, Ni-Bi 溶液への溶解⁽⁸⁾、Fe-C 合金の溶融 Fe-C 中への溶解^{(9)~(11)}、さらに他の系^{(12)~(14)etc.}についてもかなり詳しく報告されている。鉄合金の溶融 Al 中への溶解現象については、小坂ら⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾の報告があるが、主として攪拌浴であり、静止浴の場合の報告は少なく、母材中の合金元素の影響については述べていない。静止 Al 浴への溶解現象および母材鉄中の添加元素の影響についてはまだ報告されていない。そこで、本研究では前報⁽¹⁾の各種の鉄合金試料を用い、溶融 Al 中への溶解現象について物質移動の立場から考察し、鉄合金の溶解過程の律速段階を明らかにし、さらに、母材鉄への合金元素の添加によって、溶融 Al による鉄合金の侵食を軽減することについて考察した。

II. 実 験 方 法

前報⁽¹⁾において合金層厚さを測定した試料(浸漬試料の中央部より切り出したもので長さ 10 mm)の両端面をさらに 800# エメリーペーパーで研磨した。この試料重量を測定後、水約 100 cc 中に NaOH 40 g および NaNO₃ 20 g を溶解、加熱した溶液中に約 2 h 浸漬し、付着 Al および合金層を除去した。再び、重量を測定し、あらかじめ測定した鉄合金の密度を用い、付着 Al および合金層を除去した試料の平均直径を次式より算出した。

$$d = 2\sqrt{W/\pi h \rho_s} \quad (1)$$

ここで

d : 平均直径(cm)

W : 試料重量(g)

h : 試料高さ(cm)

ρ_s : 試料密度(g/cm³)

なお、浸漬後の試料の浸漬深さ方向による直径の変化は直線的であるため試料中央部より切り出した試料の直径 d (cm) は試料全体の平均直径と見なすことができる。

III. 実験結果および考察

1. 自然対流下での物質移動の相関式

本研究のように、試料が静止状態でかつ、浴の攪拌を行わない場合、一般に液体側に溶質の拡散によって生じる

密度差に起因する自然対流は試料を鉛直方向に浸漬したとき、その浸漬深さ方向へ起こり、これが物質移動速度を増大させる。常温で密度差による垂直自然対流下での物質移動の相関式の理論的研究としては、平板および円柱について Ravoo ら⁽¹⁷⁾の研究がある。それによると、平板については、 Sc が非常に大きい場合、浸漬長さが $O \sim L$ における Sh の平均値は次式で与えられる。

$$Sh = 0.67 (Gr_m \cdot Sc)^{1/4} \quad (2)$$

$$Gr_m = g L^3 \rho_l (\rho_{ls} - \rho_l) / \mu^2 \quad (2a)$$

$$Sc = \mu / \rho_l D \quad (2b)$$

$$k_e = D \cdot (Sh/L) \quad (3)$$

ここで

g : 重力加速度 (cm/s²)

Sh : Sherwood 数, ρ_{ls} : 溶質飽和溶液の密度 (g/cm³)

Gr_m : Grashof 数, ρ_l : 液体本体の密度 (g/cm³)

Sc : Schmidt 数, μ : 粘性係数 (g/cm³·s)

k_e : 物質移動係数 (cm/s)

D : 拡散係数 (cm²/s)

L : 浸漬長 (cm), 本研究では $L = 3.0$ cm

この相関式は、Wilke ら⁽¹⁸⁾により、垂直平板についてア=リン-水系で得られた実験的研究の相関式とも良く一致している。本研究での Sc は 700°C で $Sc = 907 \sim 908$, 750°C で $Sc = 647 \sim 650$, 800°C で $Sc = 499 \sim 496$ で非常に大きい。また、 $(Gr_m \cdot Sc)$ は、700°C で $(Gr_m \cdot Sc) = 2.7 \times 10^9 \sim 3.1 \times 10^9$, 750°C で $(Gr_m \cdot Sc) = 3.6 \times 10^9 \sim 4.1 \times 10^9$, 800°C で $(Gr_m \cdot Sc) = 4.9 \times 10^9 \sim 5.1 \times 10^9$ であり、Ravoo ら⁽¹⁷⁾および Wilke ら⁽¹⁸⁾の相関式の適用が考えられる。両相関式は、ともに、垂直平板に関するものであり、本研究に適用するには、試料が円柱であるため、表面曲率の影響を検討する必要がある。これに関しては、Ravoo ら⁽¹⁷⁾が理論的に解析しており、本研究で用いた試料の直径では、垂直平板および円柱の自然対流下での物質移動係数の計算値は、いずれもほぼ同じ値を与え、常温における垂直円柱の自然対流下での物質移動の実験結果ともよい一致を示している。そこで、本研究の試料では、曲率の影響は無視できるものとして、Ravoo らの垂直平板に関する相関

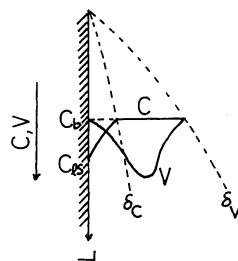


Fig.1 Velocity and concentration boundary layers in natural convection on a vertical flat plate.

(C : concentration, C_s : Fe saturated concentration, C_b : Fe bulk concentration, δ_c : concentration boundary layer, δ_v : velocity boundary layer, V : velocity, $\rightarrow L$: dipping direction).

式(2)を高温の溶融 Al 中での自然対流下の物質移動へ適用する。

また、Fig.1 には自然対流下における試料近傍の速度(V)および濃度(C)の分布を模式的に示した。図に示すように、本実験系では、溶融 Al 中の溶質濃度分布にもとづく自然対流が生じる。 δ_v , δ_c は各々速度、濃度境界層の厚さである。

2. 物質移動係数の算出法

理論値に関しては式(2)を用いて式(3)より算出することができる。この場合、液体密度の計算に関しては、固体および液体に比容変化がないものと仮定して、次式を用いて計算する⁽⁵⁾⁽¹⁹⁾。

$$\frac{1}{\rho_l} = \frac{\%x}{100} \frac{\rho_s}{\rho_s} + (1 - \frac{\%x}{100}) \frac{1}{\rho_{lb}} \quad (4)$$

$$\%x = \frac{[\%x_0 m_0 / 100 + \pi L \rho_s (r_0^2 - r^2)]}{[m_0 + \pi L \rho_s (r_0^2 - r^2)]} \times 100$$

ここで $\%x$: 溶質濃度 (wt%)
 $\%x_0$: 溶質初濃度 (wt%)
 m_0 : Al 重量 (g)
 r_0 : 試料の初期半径 (cm)
 r : 試料半径 (cm)†
 ρ_{lb} : 純液体密度 (g/cm³)

次に、物質移動係数の実験値の算出法について述べる。固体試料の溶解が溶融金属側の物質移動律速であるとすれば、円柱状試料の単位長さ当りの重量減少速度は、次式で表わされる。

$$-(dW/dt)/L = k_{ob} A (C_{ls} - C_b) \quad (5)$$

ここで W : 試料重量 (g)
 L : 浸漬長 (cm)
 t : 時間 (s)
 k_{ob} : 見かけ上の物質移動係数 (cm/s)
 A : 単位長さ当りの表面積 (cm²/cm)
 C_{ls} : 溶質飽和濃度 (g/cm³)
 C_b : 溶質濃度 (g/cm³)

濃度の (wt%) より (g/cm³) への変換は

$$C_{ls} = \%x_{ls} \cdot \rho_{ls} / 100$$

$$C_b = \%x \cdot \rho_l / 100$$

ここで $\%x_{ls}$: 溶質飽和濃度 (wt%)
 ρ_{ls} : 溶質飽和濃度における液体密度 (g/cm³)

である。なお、溶質飽和濃度 $\%x_{ls}$ (wt%) は、各温度での状態図⁽²⁰⁾の液相線濃度††より求めた。

Fig.2 のように試料中心より合金層表面までの距離を r_2 (cm)、試料中心より合金層までの距離を r (cm) とすると式(5)の W , A は次のように表わされる。

$$W = \pi r^2 \rho_s L$$

$$A = 2\pi r_2$$

† 本研究試料については、後述する補正半径 r_1 を用いる。

†† Fe-Si 合金に見られる程度の添加元素の濃化がある場合でも、Fe-Al 2 元系状態図と 3 元系状態図における C_{ls} は最大 -3% の誤差で一致するのでこの場合には 2 元系状態図の C_{ls} を用いている。

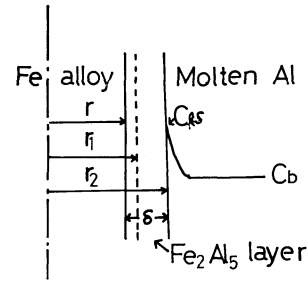


Fig.2 Schematic illustration of r , r_1 , r_2 , δ and concentration distribution.

したがって、見かけ上の物質移動係数 k_{ob} は次のようになる。

$$k_{ob} = -r \cdot \rho_s (d r / d t) / (\%x_{ls} \cdot \rho_{ls} / 100 - \%x \cdot \rho_l / 100) r_2$$

実際には、Fe-Al 合金層中の Fe 成分は浴中へ溶出していないとして算出することがより妥当と思われる。そこで、合金層中の Fe 量を近似的に算出することにより、測定試料重量に加算し、式(1)より求めた算出半径(r)を補正する。補正半径 r_1 ††† (cm) は、次のようになる。

$$r_1 = \sqrt{r^2 + \{ (r + \delta)^2 - r^2 \} \cdot \rho_A \cdot \%x_A / 100 \rho_s} \quad (6)$$

ここで r : 試料半径 (cm)
 ρ_A ††††: 合金層密度 (g/cm³)
 δ : 合金層厚さ (cm) なお、 $\delta = (r_2 - r)$
 $\%x_A$: Fe-Al 合金層中の Fe 重量%

この補正半径を用いると k_{ob} は次のようになる。

$$k_{ob} = -r_1 \cdot \rho_s (d r_1 / d t) / (\%x_{ls} \cdot \rho_{ls} / 100 - \%x \cdot \rho_l / 100) r_2 \quad (7)$$

各試料の各々の浸漬時間における補正半径減少速度 $-(d r_1 / d t)$, $\%x$ および ρ_l を実験値より算出し式(7)に代入すれば、見かけ上の物質移動係数 k_{ob} を求めることができる。これらの式を用いる場合、固体試料が純金属でないときには、飽和濃度について、組成による補正が必要であるが、本研究試料については密度 ρ_s の固体鉄が溶融 Al 浴中へ溶解するとして計算した k_{ob} の値と組成による補正を加えた場合の k_{ob} の値は、誤差範囲内で一致するので補正を加えずに式(7)を用いて計算した。

3. 物質移動係数の理論値と実験値の算出

(1) 計算に用いた物性値

溶融 Al の密度については、各研究者による測定値^{(19)(21)~(24)}は比較的よく一致している。ここでは、文献(23)の値を採用することにする。溶融 Al 中の溶質元素 Fe の密度に対する影響については、2, 3 の報告^{(22)~(24)}があるがデータも少なく、Fe の飽和濃度におけるデータは皆無である。このことから、小坂ら⁽¹⁹⁾および川勝ら⁽⁵⁾と

††† 合金層厚さ δ は試料全体についての平均の厚さとして見なせるので r_1 は試料の平均の補正の半径を表わす。

†††† ρ_A の算出は比容変化がないと仮定し式(4)と同様な方法で求めた。

同様、きわめて大まかな近似ではあるが式(4)†により、Fe による溶融 Al の密度変化を推定した。

次に溶融 Al の粘性係数については測定値にかなり大きな差があり^{(22)~(29)}特に温度が低いところで著しい。これは、主として Al_2O_3 の影響と考えられ⁽²⁴⁾、この影響が最も少ないと思われる条件下で得られた Gebhardt らの測定値⁽²⁴⁾は最も小さい。本研究では、試料の浸漬深さは 3 cm と浅く、 Al_2O_3 の影響を受けていると考えられ Gebhardt らの測定値⁽²⁴⁾を使用するのは妥当でないと考えられる。ここでは、Yao らの測定値⁽²⁷⁾を使用する。なお、溶融 Al の粘性係数は溶質元素 Fe の影響を受けるが^{(22) (24)}、その影響は測定値のばらつきに比較すると小さく、本解析で必要とする Fe 飽和濃度近くの測定例はない。したがって、なお検討の余地はあるが、粘性係数に対する溶質元素 Fe の影響は考慮しないことにする。

溶融 Al 中における Fe の拡散係数についての報告は数少ない^{(19) (22) (30) (31)}。溶融 Al 中への Fe の溶解に関する解析で、小坂ら⁽¹⁹⁾は、従来の測定値について溶質元素 Fe の影響などを詳細に検討し合金層-Al 界面は飽和濃度に近いことから上村らの測定値⁽³¹⁾を用いている。ここでは、小坂らと同様、上村らの値⁽³¹⁾を採用することとした。

以上の諸物性値を **Table 1** に示す。これらのうち 750 °C における値は 700 °C および 800 °C の文献値より曲線近似読み取った値である。また試料の密度を **Table 2** に示す。

Table 1 The values of physical properties.

Temp. (°C)	700	750	800
$\%x_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{(20)}$ (wt%)	2.89	4.33	6.22
$D^{(31)}$ (cm^2/s)	1.35×10^{-5}	1.71×10^{-5}	2.13×10^{-5}
$\mu^{(27)}$ ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}$)	2.9×10^{-2}	2.6×10^{-2}	2.5×10^{-2}
$\rho_{\text{Al}}^{(21)}$ (g/cm^3)	2.36	2.354	2.35

Table 2 Density of ferrous alloys.

Specimens*	Commercial pure iron	Fe-3 Si	Fe-3 Cr	Fe-3 Ni	Fe-3 Cu	Fe-3 Mn	Fe-2 Mn	Fe-3 C	Fe-2 C
ρ_s (g/cm^3)	7.83	7.57	7.77	7.81	7.83	7.82	7.83	7.69	7.70

* Number shows wt% of alloying elements.

(2) 物質移動係数の算出

式(7)より見かけの物質移動係数 k_{app} を求める場合式(6)により補正半径 r_1 を算出しなければならない。そのためには、この式中の合金層中の $\%x_A$ を決定する必要がある。前報⁽¹⁾で述べたように、本研究で、各鉄合金に生成する合金層では Fe_2Al_3 が広範囲に存在していることから合金層のすべてを Fe_2Al_3 が占めるものと仮定して $\%x_A$ を求めた。さらに、合金層密度は式(4)と同様にして求め

† Fe の低濃度域においては実測値とよく一致している。

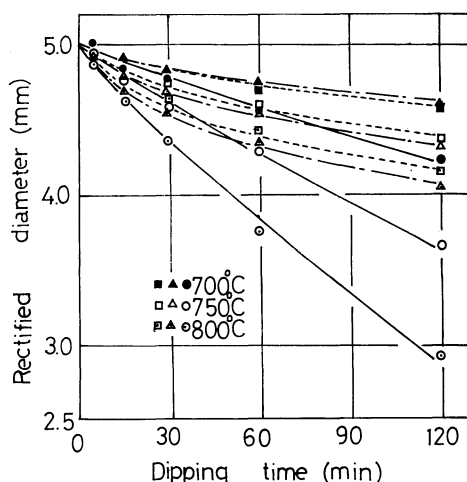


Fig.3 Relation between rectified diameter and dipping time (●○△ — Fe-3 Ni, ▲△△ — Fe-2 C, ■□□ --- Fe-3 C).

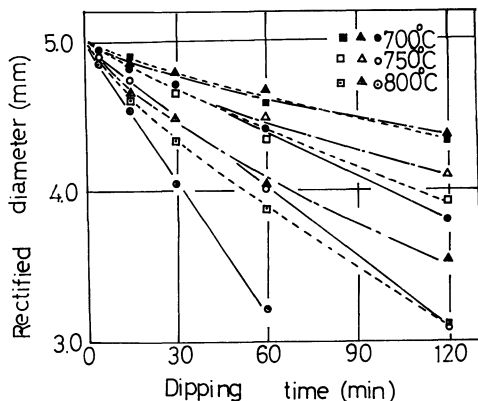


Fig.4 Relation between rectified diameter and dipping time (●○△ — Fe-3 Si, ▲△△ — Fe-2 Mn, ■□□ --- Fe-3 Mn).

$\rho_A = 3.85 (\text{g}/\text{cm}^3)$ とした。これは、Heumann らの実測した ρ_A の値⁽³²⁾に近く、実測値が他に見当たらないことから近似値として妥当と考え採用した。このようにして式(6)によって測定直径を補正した各鉄合金の補正直径と浸漬時間との関係を **Fig.3** ないし **5** に示す。つぎに、これらの曲線から補正半径減少速度を求める。図より、Fe-Si 合金では、補正直径は、直線的に減少し、その他の合金では、放物線的に減少していることがわかる。そこで、浸漬時間と補正直径の関係を直線または曲線により近似し、その近似式より $-(dr_1/dt)$ を算出した。溶質濃度 (wt%)

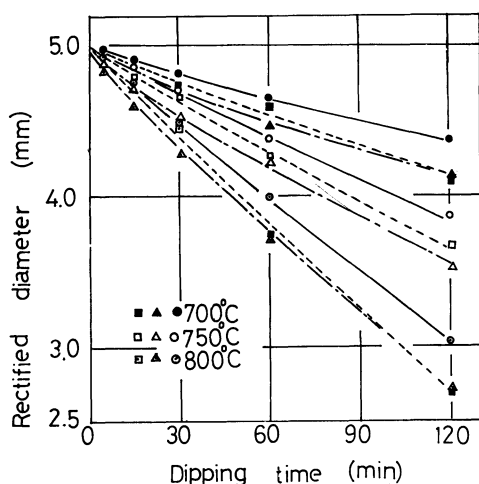


Fig.5 Relation between rectified diameter and dipping time (●○◇ — commercial pure iron, ▲△△ — Fe-3 Cu, ■□□ — Fe-3 Cr).

は、溶解した Fe が Al 浴中に均一に溶け込んでいるものと仮定し計算した。これは、Al 浴本体にも温度分布に起因する自然対流が生じていること、溶質飽和濃度 C_{is} が上述の仮定に基づいて求めた溶質濃度 C_b に比較してかなり大であることなどから妥当であると考えられる。

4. 物質移動係数の理論値と実験値の比較および律速段階の検討

鉄合金の溶融 Al 浴中への溶解過程としては

- Fe-合金層との界面において反応する過程
 - 合金層中を Fe が拡散する過程および合金層を生成する過程†
 - 合金層と溶融 Al の界面における反応の過程
 - Fe 原子が溶融 Al 中の拡散層を通してバルク中へ拡散する過程
- の各過程よりなる。

以上述べてきた理論式より算出される物質移動係数 k_c と実験値から求めた物質移動係数 k_{ob} の比較を Table 3, 4 に示した。なお、表中の各々の物質移動係数は、矢印左側が 15 min、右側が 120 min における値を示す。30, 60 min における物質移動係数はこの間に入る。Table 3, 4 の理論値 k_c の計算に用いた物性値の測定にはかなりばらつきがあり、 k_c と k_{ob} の厳密な比較は困難であるが、Table 3, 4 に基づき以下に鉄合金試料の溶融 Al 浴中への溶解過程が (d) あるいは (a) ~ (c) のいずれかで律速されているかを検討する。すなわち、 $k_c \approx k_{ob}$ ならば (d) の段階

Table 3 Mass-transfer coeff. k_c and k_{ob} (dipped for 15→120 min).

Specimens	Temp. (°C)	Mass-transfer Coeff.	
		$k_c \times 10^3$	$k_{ob} \times 10^3$
Commercial pure iron	700	0.71→0.69	0.51→0.48
	750	0.96→0.94	0.63→0.51
	800	1.27→1.23	0.81→0.50
Fe-3 Si	700	0.70→0.67	0.96→1.13
	750	0.96→0.92	0.99→1.10
	800	1.26→1.23*	1.25→1.35*
Fe-3 Cr	700	0.71→0.69	0.75→0.69
	750	0.97→0.94	0.75→0.60
	800	1.27→1.23	1.06→0.60
Fe-3 Cu	700	0.71→0.69	0.75→0.73
	750	0.96→0.93	0.85→0.72
	800	1.27→1.23	1.03→0.68
Fe-3 Ni	700	0.71→0.69	0.65→0.62
	750	0.97→0.94	0.76→0.65
	800	1.27→1.23	0.87→0.61
Fe-2 Mn	700	0.71→0.69	0.47→0.45
	750	0.97→0.95	0.47→0.42
	800	1.27→1.24	0.52→0.42
Fe-3 Mn	700	0.71→0.69	0.53→0.51
	750	0.96→0.94	0.57→0.51
	800	1.27→1.24	0.78→0.55

* dipped for 15→60 min.

Table 4 Mass-transfer coeff. k_c and k_{ob} (dipped for 15→120 min).

Specimens	Temp. (°C)	Mass-transfer Coeff.	
		$k_c \times 10^3$	$k_{ob} \times 10^3$
Fe-2 C	700	0.71→0.70	0.26→0.25
	750	0.97→0.95	0.27→0.25
	800	1.27→1.26	0.25→0.22
Fe-3 C	700	0.71→0.70	0.29→0.28
	750	0.97→0.95	0.28→0.26
	800	1.27→1.26	0.24→0.22

が溶解の律速段階であり、 $k_{ob} \ll k_c$ ならば (a), (b), (c) のいずれかの過程が律速段階であることが推定できる。なお律速段階が (a), (b), (c) のいずれかを判定するには、さらに、本実験とは別な実験が必要である。

(1) Fe-3 Cr, Fe-3 Cu, Fe-3 Ni 合金の場合

これらの合金の場合、700°C においては、 k_{ob} は全浸漬時間でほぼ一定で -10% 以内で k_c に一致し、溶融 Al 中への溶解は溶融 Al 中の Fe 原子の物質移動によって律速される。また、750, 800°C においては、これらの合金系の k_{ob} は浸漬時間が短いところでは、ほぼ -20% 以内で一致したが、浸漬時間とともに、したがって合金層の成長⁽¹⁾とともに減少する傾向がある。また、700°C に比較して 750, 800°C における k_c と k_{ob} の差が大きい。これは、750, 800°C における合金層厚さが 700°C におけるよりも厚くな

† 本実験では、合金層中での拡散元素として Fe と Al が考えられるが合金層中での D_{Fe} と D_{Al} についてはわかっていないのでいずれが拡散元素であるか決められない。いずれにしても、本実験の溶融 Al 中の Fe の物質移動の解析に影響をおよぼさないで、ここでは拡散元素を Fe としておく。

る⁽¹⁾ためと考えられる。このことから合金層に若干の化学反応抵抗あるいは物質移動抵抗が存在していると推定される。

(2) Fe-Si 合金の場合

Fe-Si 合金では、700°C においては k_{ob} は k_c より約 40~60% 大きく、750, 800°C においては約 10~20% 以内ではほぼ一致した。いずれの温度においても Fe-Si 合金の場合、Fe-3Cu 合金に比較して合金層の成長は速く、厚くなっている⁽¹⁾にもかかわらず、それらの合金とは逆に、浸漬時間とともに、 k_{ob} は増加していることが注目される。このことから、Fe-Si 合金では、合金層の化学反応抵抗あるいは物質移動抵抗は無視できるものと考えられる。また、 k_{ob} が k_c より大きいことから合金層の脱落も考えられるが、 k_c の計算に用いた物性値の測定精度を考えると現時点では、それがどの程度寄与しているかは明らかでない。

(3) 工業用純鉄の場合

この場合、 k_{ob} は k_c より約 30~50% 小さく、合金層中の化学反応抵抗あるいは物質移動抵抗は無視できないと考えられる。この場合の k_{ob} は、時間とともに小さくなっており、一方合金層厚さは他合金と比較して最も厚く、時間とともに厚くなる⁽¹⁾ことから合金層中の化学反応抵抗を含めた物質移動抵抗が増加していることが推定される。

(4) Fe-Mn 合金の場合

Fe-Mn 合金の k_{ob} は k_c より約 40~70% 小さい。したがって合金層中の化学反応抵抗あるいは物質移動抵抗は無視できない。この場合の k_{ob} は時間とともに減少するが Fe-C 合金を除く他合金よりもその変化は小さい。合金層厚さは工業用純鉄よりも薄く、時間変化が他の場合と異なっており、浸漬時間が長くなると合金層厚さが減少する傾向も見られる。また、合金層組織がポーラスになっている⁽¹⁾ことなどより Fe-Mn 合金系については、なお検討を要する。

(5) Fe-C 合金の場合

Fe-C 合金の k_{ob} は k_c の約 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{5}$ と非常に小さく、浸漬時間による変化も認められなかった。この合金の溶解は (d) 以外の過程が主な律速段階であると考えられる。また、

他合金と比較して Fe-C 合金の合金層厚さの浸漬時間による変化が大きいにもかかわらず k_{ob} はあまり変化していない。このことから溶解の律速段階として Fe-合金層界面での化学反応が考えられる。Fe-C 合金の組織に注目してみると **Photo.1** に示したように C 量が増すにつれセメントタイトの量が次第に増加し、Fe-2C 合金では、初析セメントタイトが針状に出ており、さらに、Fe-3C 合金では共晶セメントタイトが晶出している。すなわち、Fe-C 合金の場合の組織は他合金と比較して大きく異なっている。また、前報⁽¹⁾で述べたように、700°C における浸漬実験で Fe-3C 合金に生成した合金層中に Fe_3C が取り残されている。以上より、セメントタイトの存在によって、Fe-C 合金と合金層界面での化学反応抵抗が大きいことが推定される。

IV. 結 言

工業用純鉄および電解鉄に C, Si, Mn, Cr, Ni あるいは Cu の各元素を添加した鉄合金と熔融 Al との反応を物質移動の立場から検討した結果次のことがわかった。

(1) Fe-3Cr, Fe-3Cu, Fe-3Ni 合金の場合; 700°C においては、見かけの物質移動係数 k_{ob} は理論値 k_c に一致し、熔融 Al 中への溶解は熔融 Al 中の Fe 原子の物質移動によって律速される。また、750, 800°C においては、 k_{ob} は浸漬時間とともに減少し、合金層における化学反応抵抗あるいは物質移動抵抗が無視できなくなる。

(2) Fe-Si 合金では k_{ob} は k_c よりも若干大きく、時間とともに若干増加する傾向がある。この系では、合金層中の化学反応抵抗あるいは物質移動抵抗は無視できる。

(3) 工業用純鉄の場合 k_{ob} は k_c よりも約 30~50% 小さく、合金層中の化学反応あるいは物質移動抵抗は無視できない。 k_{ob} は時間とともに、したがって合金層の成長とともに減少する。

(4) Fe-Mn 合金の k_{ob} は k_c よりも約 40~70% 小さく、熔融 Al 中の物質移動とともに合金層中の化学反応あるいは物質移動が律速段階となっていると考えられる。 k_{ob} は時間とともに減少するが Fe-C 合金を除く他合金と比較し変化が小さい。しかし、この系についてはさらに検討を要する。

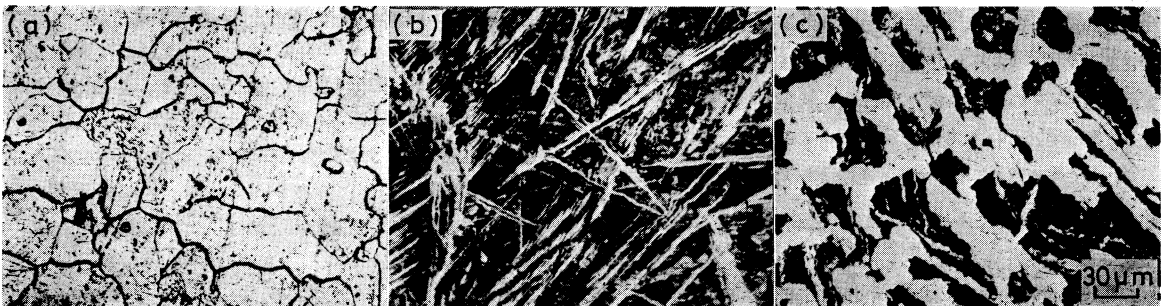


Photo.1 Microphotographs of commercial pure iron, Fe-2C alloy and Fe-3C alloy.

(a) Commercial pure iron, (b) Fe-2C alloy (as cast), (c) Fe-3C alloy (as cast)

(5) Fe-C 合金の k_{ab} は k_c の約 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{5}$ と非常に小さく, 溶融 Al 中への溶解は, 合金層中の化学反応あるいは物質移動によって律速される.

文 献

- (1) 上田淑完, 新家光雄 : 日本金属学会誌, **42**(1978), 543.
- (2) 石田恒雄 : 溶接学会誌, **39**(1970), 49.
- (3) 石田恒雄 : 溶接学会誌, **39**(1970), 106.
- (4) 石田恒雄 : 日本金属学会誌, **35**(1971), 958.
- (5) 川勝一郎, 山口 洋 : 日本金属学会誌, **31**(1967), 1387.
- (6) 三宅正宜 : 日本金属学会誌, **28**(1964), 111.
- (7) 三宅正宜, 佐野忠雄 : 日本金属学会誌, **26**(1961), 386.
- (8) 三宅正宜 : 日本金属学会誌, **28**(1964), 116.
- (9) 小坂岑雄, 蓑輪 晋 : 鉄と鋼, **53**(1967), 983.
- (10) 森 一美, 野村宏之 : 鉄と鋼, **55**(1969), 347.
- (11) R. G. Olsson, V. Koump and T. F. Perzak : Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 1654.
- (12) P. M. Shurygin und V. D. Shantarin : Fiz. Metal. Metalloved, **16**(1963), 81.
- (13) J. M. Lommel and B. Chalmers : Trans. Met. Soc. AIME, **215**(1959), 499.
- (14) David A. Stevenson and John Wuff : Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 279.
- (15) 蓑輪 晋, 小坂岑雄 : 鉄と鋼, **50**(1964), 56.
- (16) 小坂岑雄, 蓑輪 晋 : 鉄と鋼, **52**(1966), 22.
- (17) E. Ravoo, J. W. Rotte and F. W. Sevenstern : Chem. Eng. Science, **25**(1970), 1637.
- (18) C. R. Wilke, et al. : C. E. P., **49**(1953), 663.
- (19) 小坂岑雄, 蓑輪 晋 : 鉄と鋼, **52**(1966), 1748.
- (20) *Metal Handbook*, 8th edition, ASM, (1973), 260.
- (21) J. F. Elliot and M. Gleiser : *Therm. Chemistry for Steelmaking*, Addison-Wesley, vol. I (1960), 7.
- (22) 矢沢 彬, 板垣乙未生, 中沢重厚 : 電気化学, **39**(1977), 131.
- (23) E. Gebhardt, M. Becker und S. Dorner : Aluminium, **31**(1955), 315.
- (24) E. Gebhardt, M. Becker und S. Dorner : Z. Metallk., **44**(1953), 510.
- (25) W. R. D. Jones und W. L. Batlett : J. Inst. Met., **81**(1952/53), 145.
- (26) D. Saito und T. Matsukawa : Mem. Coll. Eng. Kyoto Imp. Univ., **7**(1932), 49.
- (27) T. P. Yao und V. Kondic : J. Inst. Met., **81**(1952/53), 17.
- (28) T. G. Pearson and H. W. L. Phillips : Met. Rev., **2**(1957), 305.
- (29) E. V. Polack und S. V. Sergueiev : C. R. Acad. Sci. URSS, **30**(1941), 137.
- (30) J. B. Darby, D. B. Jugle and O. J. Kleppa : Trans. Met. Soc. AIME, **227**(1963), 179.
- (31) 上村勝二 : 鉄と鋼, **25**(1939), 24.
- (32) Th. Heumann und S. Dittrich : Z. Metallk., **50**(1959), 617.